

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-308703

(43)Date of publication of application : 23.10.2002

(51)Int.Cl.

A01N 25/04

A01N 25/00

A01N 39/04

A01N 43/10

(21)Application number : 2001-112891

(71)Applicant : NIPPON NOHYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 11.04.2001

(72)Inventor : AOCHI HIROAKI  
TAKATORI NAOHIKO  
ISHIMURA ISAO**(54) IMPROVED AQUEOUS EMULSION AND SUSPENSION AGROCHEMICAL COMPOSITION FOR DIRECT SOWING IN FLOODED PADDY FIELD**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an aqueous emulsion and suspension agrochemical composition having excellent storage stability, well applicable by any spraying methods and producing stable effects without depositing crystals of an agrochemical ingredient from the interior of the agrochemical composition.

SOLUTION: This aqueous emulsion and suspension agrochemical composition is characterized as comprising an ethylene oxide adduct of rosin in which the amount of the added ethylene oxide based on the rosin is 6-17 mol, a solvent and water in the aqueous emulsion and suspension agrochemical composition comprising 2-chloro-N-(3-methoxy-2-thenyl)-2',6'-dimethylacetonitrile and butyl (R)-2-[4-(4-cyano-2-fluorophenoxy)phenoxy]propionate.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] 2-chloro-N-(3-methoxy-2-thenyl)-2', a 6'-dimethyl acetanilide, and butyl Aquosity milk suspension agricultural-chemicals constituent characterized by containing the ethyleneoxide addition product, the solvent, and water of the rosin whose amount of addition of the ethyleneoxide to rosin is 6-17 mols in the letter agricultural-chemicals constituent of aquosity milk suspension containing (R)-2-[4-(4-cyano-2-fluorophenoxy) phenoxy] propionate.

[Claim 2] The aquosity milk suspension agricultural-chemicals constituent according to claim 1 whose solvent is a high boiler.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Without diluting with water, from a container, as it is, dropping or a power spraying machine is used in a paddy field, and this invention sprinkles, and relates to the aqueous milk suspension agricultural-chemicals constituent for direct spraying of the ponding sewage rice field made [ after treatment / transplantation pretreatment of a rice, transplantation simultaneous processing / transplantation ].

[0002]

[Description of the Prior Art] It is a compound useful as a weeding-out active ingredient for 2-chloro-N-(3-methoxy-2-phenyl)-2' and Japanese millet [ in / in 6'-dimethyl acetanilide (generic name: call it thenyl crawl and the following thenyl crawl) and (Butyl R)-2-[4-(4-cyano-2-fluorophenoxy) phenoxy] propionate (generic name: call it SHIHARO hop-butyl and following SHIHARO hop-butyl) / a paddy field rice crop ]. There is an aqueous suspension constituent (JP,10-279406,A) which consists of the thenyl crawl and SHIHARO hop-butyl, PVA, the aqueous suspension constituent (JP,10-265309,A) that consists of water, the thenyl crawl and SHIHARO hop-butyl, PVA, a high-boiling point solvent, and water. Furthermore, [0003] with the aqueous suspension constituent (JP,10-251107,A, JP,10-273405,A) which included the sulfonyl urea system weeding-out active ingredient in said weeding-out active ingredient for Japanese millet Although SHIHARO hop-butyl is a solid-state component with a melting point of about 50 degrees C, the good weeding-out effectiveness is not acquired in the common letter constituent of aqueous suspension which only carried out wet grinding of this with the bead mill with water, a surface active agent, etc. Then, in order to acquire the good weeding-out effectiveness, SHIHARO hop-butyl is dissolved in a high boiler, and the letter agricultural-chemicals constituent of aqueous milk suspension mixed with the aqueous emulsion agricultural-chemicals constituent which made water emulsify this solution, and the aqueous suspension agricultural-chemicals constituent which prepared the thenyl crawl by the same approach as the above further is developed.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the aqueous milk suspension agricultural-chemicals constituent which contains SHIHARO hop-butyl and the thenyl crawl, for example, a part of thenyl crawl dissolved in the high boiler currently used for the dissolution of SHIHARO hop-butyl, and there was a problem that a crystal deposited, by repeating a temperature change. Such a crystal deposit of the thenyl crawl had the problem of it not only having a bad influence on the weeding-out effectiveness, but having blocked the regurgitation from a dropping hole or blocking the strainer and spraying nozzle for tailing in the sewage sprinkling which used the power spraying machine in the sewage sprinkling dropped directly from a container.

[0005]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating research wholeheartedly that this problem should be solved, by adding the ethyleneoxide addition product of rosin in an aqueous milk suspension agricultural-chemicals constituent, this invention person etc. finds out that the crystal deposit of the agricultural-chemicals active principle out of the agricultural-chemicals constituent concerned is controlled notably, and completes this invention.

[0006]

[Embodiment of the Invention] Although what is necessary is just to change suitably the content of the thenyl crawl which is the agricultural-chemicals active principle used by this invention, and SHIHARO hop-butyl with the amount of dropping active principles and the amount of agricultural-chemicals components per 10a., it is usually 0.01 - 20% of the weight of the range in an agricultural-chemicals constituent, respectively, and is 0.1 - 10% of the weight of the range preferably. The ethyleneoxide addition product of the rosin used for this invention is the fluid material of the viscosity nature which averages an ECHIRENOKI side in rosin, is made to add 6-17 mols to it, and is obtained. Rosin is resin acid which is obtained from the resin oil mainly obtained from the vegetation of Pinaceae and which exists in the residue which distilled off volatile matter, such as essential oil, here, and an abietic acid, the analog, pimaric acid, etc. are contained as a principal component.

[0007] Since the ethyleneoxide addition product of rosin deposits in the agricultural-chemicals constituent concerned and becomes uneven when the number of ethyleneoxide addition mols has 6-17 out of range, the thing of 6-17 has the good number of ethyleneoxide addition mols. As such an ethyleneoxide addition product, although DRA-600, 800, 1200, 1500, 1700 (Toho Chemical Industry make), etc. are mentioned, for example, it is not limited to these. Moreover, it is independent, or two or more sorts can also use these ethyleneoxide addition products, mixing.

The content to the agricultural-chemicals constituent concerned of the ethyleneoxide addition product of rosin is 0.01 - 2% of the weight of the range preferably 0.01 to 10% of the weight. In each phase, it can divide and the addition to the aqueous milk suspension constituent of the ethyleneoxide addition product of rosin can also be added, even if any of the milk suspension constituent preparation phase to mix are sufficient, and a thenyl crawl aqueous suspension constituent preparation phase and each SHIHARO hop-butyl aqueous milk suspension constituent preparation phase are put in block in either of each phase and it adds.

[0008] Although especially the solvent used by this invention is not limited, the high-boiling point solvent of 150 degrees C or more of boiling points as a high boiler in which it is desirable, for example, SHIHARO hop-butyl is dissolved. For example, alkylbenzene system solvents, such as Solvesso 150 (product made from Exxon chemistry), high ZORUE, and high ZORUF (product made from the Nippon Oil chemistry), Alkyl naphthalene system solvents, such as the KAKUTASU solvent 220 (Nippon Mining make) and Solvesso 200 (product made from Exxon chemistry), Naphthalene solvents, such as paraffin series solvents, such as isoparaffin and n-paraffin, and NAFUTEZORU (product made from the Nippon Oil chemistry), DBE (E. I. du Pont de Nemours make), phthalic acid ditridecyl ester, diisobutyl adipate, Diisodecyl adipate, didecyl phthalate, \*\*\*\*\* (C10-C12) Polybasic acid ester solvent, such as alkyl and adipic-acid dioleoyl, OIREN acid isobutyl, coconut fatty-acid methyl, [0009] Lauryl acid methyl, stearin acid iso tridecyl, stearin acid-2-ethylhexyl, Fatty-acid-ester system solvents, such as OIREN acid lauryl and OIREN acid DESHIRU, Alkyl pyrrolidone system solvents, such as n-octyl pyrrolidone and n-dodecyl pyrrolidone, The diaryl ethane or the thoria RIRUJI ethane system solvent of 1-phenyl-1-xylyl ethane systems, such as high ZORU SAS-296 and high ZORU SAS-LH (product made from the Nippon Oil chemistry), Although vegetable oil, such as vegetable oil fatty-acid-ester system solvents, such as U.S. bran oil fatty-acid methyl and soybean-oil fatty-acid methyl, rapeseed oil, soybean oil, castor oil, cotton seed oil, and corn oil, can be mentioned. That what is necessary is just the solvent which has not the thing limited to these but the solubility which can dissolve SHIHARO hop-butyl, these solvents are independent, or two or more sorts can use them, mixing. The content in the constituent of these high-boiling point solvents is 5 - 50% of the weight of the range preferably one to 60% of the weight.

[0010] It responds to this invention agricultural-chemicals constituent at the need. As an adjuvant A surfactant, a distributed stabilizer, A defoaming agent, an antifreezing agent, an antifungal agent, a thickener, the stabilizing agent of an agricultural-chemicals active principle, etc. can be used. That what is necessary is just what is generally used as a surface active agent. For example, polyoxyethylene alkyl ether, Polyoxyethylene poly styryl phenyl ether, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, The Nonion system surfactants, such as a polyoxyethylene and polyoxypropylene glycol block polymer, Polyoxyethylene alkylphenyl ethersulfate, polyoxyethylene-alkyl-phenyl-ether phosphate, These surfactants are independent, or anion system surfactants, such as a naphthalene sulfonate formalin condensate, lignin sulfonate, and dioctyl sulfosuccinate, etc. can be mentioned, and two or more sorts can use them, mixing.

[0011] As a distributed stabilizer, these distributed stabilizers are independent, or water-soluble cellulose ether, such as methyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, hydroxypropylcellulose, hydroxypropyl methylcellulose, and a carboxymethyl cellulose, sodium alginate, etc. can be mentioned else [ , such as polyvinyl alcohol, gum arabic gelatin, and albumin, ], and two or more sorts can use them, for example, mixing. The polyvinyl alcohol whenever [ saponification / whose ] is 69-90-mol % especially in 2000 or less degree of polymerization is desirable. As a thickener, these thickeners are independent, or hetero poly saccharides, such as xanthan gum and WERANGAMU, smectite system clay minerals, and amorphous silicon dioxides can be mentioned, for example, and two or more sorts can use them, mixing.

[0012] As an antifreezing agent, for example as a defoaming agent, defoaming agents, such as a silicon system and a fatty-acid system, can be mentioned, antifreezing agents, such as ethylene glycol, propylene glycol, and a glycerol, can be mentioned, for example for 1, 2-bends iso thiazoline-3-ON, parachlorometaxyleneol, butyl parahydroxybenzoate, etc. as an antifungal agent, and an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, etc. can also be used further if needed, for example. Although especially the amount of application per unit area of the aqueous milk suspension agricultural-chemicals constituent of this invention is not limited, the range of the case of undiluted solution spraying by the spraying effort and economical efficiency is 0.05 to 2l., and the range of it is 0.1 to 1.5l. preferably. [ per 10a. ]

[0013] The use approach of the aqueous milk suspension agricultural-chemicals constituent of this invention is used, without diluting an undiluted solution, or is used as a 1 to 5 times as many high concentration diluent as this with little water, and should just carry out dropping processing in a paddy field. What is necessary is to put in and carry out the gesture of an undiluted solution or the high concentration diluent to the container made from plastics of for example, 500ml capacity as a concrete approach, or just to spray or inject using a power pressure type sprayer, large-sized syringe, and water gun etc. Moreover, the approach of not being limited to these and performing [ an aerial application or ] dropping processing to influent by the intake (Minakuchi) of the water of a paddy field on the occasion of the inflow of irrigation water, although it can also be dropped, and slushing into a paddy field with influent using an uninhabited HEL, is also possible.

[0014]

[Example] Although the typical example, the example of a comparison, and the example of a trial of this invention are shown, this invention is not limited to these. In addition, that it is with the section shows weight % among an example and the example of a comparison.

The polyvinyl alcohol (Gosenol KL-05, product made from Japanese synthetic chemistry) 0.3 section is dissolved in the example 1. water 9.96 section. The thenyl crawl original object 4.59 section, the parachlorometaxyleneol 0.1

section, Add the defoaming agent (silicon KM-73, product made from Shin-etsu chemistry) 0.05 section, and it pulverizes as media using a glass bead with a particle size of 1.0-1.5mm so that the mean particle diameter of a wet-grinding object may be set to 2 micrometers with a dynamill KDL mold grinder (product made from wheelie A BAKOFEN). The wet-grinding object 15 section of a thenyl crawl original object was obtained.

[0015] To what dissolved the polyvinyl alcohol (Gosenol KL-05) 0.3 section in the water 31.23 section Beforehand The phthalic-acid-ditridecyl-ester (BINISAIZA 20, Kao make) 15.28 section, What dissolved the SHIHARO hop-butyl original object 3.98 section in the U.S. bran oil fatty-acid-ester (RCM-101, product made from Nissin essential oil) 16.7 section, and the ethyleneoxide addition product (DRA-1500, Toho Chemical Industry make) 0.76 section of rosin with 15 ethyleneoxide addition mols, TK auto homomixer (product made from the formation of a special opportunity) was used, what added the defoaming agent (silicon KM-73) 0.05 section and the propylene glycol 5 section was stirred for 20 minutes by 5000rpm, and the emulsification object 76 section of SHIHARO hop-butyl with an average emulsification particle diameter of 2 micrometers was obtained. The wet-grinding object 15 section of the thenyl crawl, the emulsification object 76 section of SHIHARO hop-butyl, the xanthan gum 1% water-solution 6 section, and the water 3 section were mixed, and the aquosity milk suspension agricultural-chemicals constituent was obtained.

[0016] The ethyleneoxide addition product of the rosin of the example 2. example 1 was changed into six (DRA-600) ethyleneoxide addition mols, and the aquosity milk suspension agricultural-chemicals constituent was obtained by the same manufacture approach as an example 1.

The ethyleneoxide addition product of the rosin of example 3 example 1 was changed into eight (DRA-800) ethyleneoxide addition mols, and the aquosity milk suspension agricultural-chemicals constituent was obtained by the same manufacture approach as an example 1.

[0017] The ethyleneoxide addition product of the rosin of example 4 example 1 was changed into 12 (DRA-1200) ethyleneoxide addition mols, and the aquosity milk suspension agricultural-chemicals constituent was obtained by the same manufacture approach as an example 1.

The ethyleneoxide addition product of the rosin of example 5 example 1 was changed into 17 (DRA-1700) ethyleneoxide addition mols, and the aquosity milk suspension agricultural-chemicals constituent was obtained by the same manufacture approach as an example 1.

[0018] The polyvinyl alcohol (Gosenol KL-05) 0.3 section is dissolved in the example 6. water 9.81 section. The thenyl crawl original object 4.59 section, the parachlorometaxyleneol 0.1 section, The addition product (DRA-1500) 0.15 section of the ethyleneoxide of rosin with 15 addition mols of ethyleneoxide and the defoaming agent (silicon KM-73) 0.05 section are added. It pulverized as media using the glass bead with a particle size of 1.0-1.5mm so that the mean particle diameter of a wet-grinding object might be set to 2 micrometers with a dynamill KDL mold grinder, and the wet-grinding object 15 section of a thenyl crawl original object was obtained.

[0019] To what dissolved the polyvinyl alcohol (Gosenol KL-05) 0.3 section in the water 31.99 section What dissolved the SHIHARO hop-butyl original object 3.98 section in the phthalic-acid-ditridecyl-ester (BINISAIZA 20) 15.28 section and the U.S. bran oil fatty-acid-ester (RCM-101) 16.7 section beforehand, TK auto homomixer was used, what added the defoaming agent (silicon KM-73) 0.05 section and the propylene glycol 5 section was stirred for 20 minutes by 5000rpm, and the emulsification object 76 section of SHIHARO hop-butyl with an average emulsification particle diameter of 2 micrometers was obtained. The wet-grinding object 15 section of the thenyl crawl, the emulsification object 76 section of SHIHARO hop-butyl, the xanthan gum 1% water-solution 6 section, and the water 3 section were mixed, and the aquosity milk suspension agricultural-chemicals constituent was obtained. The addition of the ethyleneoxide addition product of the rosin of example 7 example 6 was changed into the 0.3 sections and water 9.66, and the aquosity milk suspension agricultural-chemicals constituent was obtained by the same manufacture approach as an example 6.

[0020] The ethyleneoxide addition product of the rosin of the example of comparison 1. example 1 was transposed to water, and the aquosity milk suspension agricultural-chemicals constituent was obtained by the same manufacture approach as an example 1.

The ethyleneoxide addition product of the rosin of example of comparison 2 example 1 was changed into three (DRA-300) ethyleneoxide addition mols, and the aquosity milk suspension agricultural-chemicals constituent was obtained by the same manufacture approach as an example 1.

The ethyleneoxide addition product of the rosin of example of comparison 3 example 1 was changed into 22 (DRA-2200) ethyleneoxide addition mols, and the aquosity milk suspension agricultural-chemicals constituent was obtained by the same manufacture approach as an example 1.

[0021] After saving 500ml of aquosity milk suspension agricultural-chemicals constituents obtained in the example of trial 1. examples 1-7, and the examples 1-3 of a comparison for three days at 40 degrees C, it saved on the temperature conditions for four weeks by -5 degrees C. The agricultural-chemicals constituent was dried for the residue (crystal) of through and a plus sieve to the 45-micrometer screen after preservation, weight was measured, and weight % to the agricultural-chemicals constituent before preservation was computed. A result is shown in Table 1.

[0022]

表 1

試験区	4 5 $\mu$ m 篩上残渣 重量%
実施例 1	0. 0
実施例 2	0. 0
実施例 3	0. 0
実施例 4	0. 0
実施例 5	0. 0
実施例 6	0. 0
実施例 7	0. 0
比較例 1	5. 3
比較例 2	1. 2
比較例 3	0. 9

[0023] In the example of a comparison which does not contain the ethyleneoxide addition product of rosin, the agricultural-chemicals constituent was saved under the elevated temperature, and a lot of crystal deposits were accepted in the storage condition under low temperature after that as shown in Table 1. Moreover, in the example 2 of a comparison with few ethyleneoxide addition mols and many examples 3 of a comparison of rosin, not the thenyl crawl but the ethyleneoxide addition product of rosin deposited. On the other hand, a crystal deposit is not accepted in the example of this invention.

[0024] After saving 1l. of aqueosity milk suspension agricultural-chemicals constituents obtained in the example of trial 2. examples 1-7, and the examples 1-3 of a comparison for three days at 40 degrees C, it saved on the temperature conditions for four weeks by -5 degrees C. The power spraying machine (product made from YAMAHO) was filled up with the agricultural-chemicals constituent after preservation, the drug solution was sprinkled, the situation of spraying and the blinding of a filter were observed, and it judged on the following criteria.

Criterion Good : The discharge quantity of a spray is stable and can sprinkle to homogeneity.

Defect: The discharge quantity of a spray is unstable and cannot sprinkle to homogeneity.

A result is shown in Table 2.

[0025]

表 2

試験区	散布状況	フィルターの目詰まり
実施例 1	良	無
実施例 2	良	無
実施例 3	良	無
実施例 4	良	無
実施例 5	良	無
実施例 6	良	無
実施例 7	良	無
比較例 1	不良	有
比較例 2	不良	有
比較例 3	不良	有

[0026] In the example of a comparison which does not contain the ethyleneoxide addition product of rosin, the filter carried out blinding with the depositing crystal, and spraying was difficult as shown in Table 2. On the other hand, a crystal deposit is not accepted in the example of this invention.

[0027] The weeding-out effectiveness trial drugs in example [ of a trial ] 3. pre-emergence treatment: After saving

11. of aqueous milk suspension agricultural-chemicals constituents obtained in examples 1-7 and the examples 1-3 of a comparison for three days at 40 degrees C, it saved on the temperature conditions for four weeks by -5 degrees C. The agricultural-chemicals constituent was filtered by the 45-micrometer screen after preservation, and filtrate was used for the weeding-out effectiveness trial.

The weeding-out effectiveness trial: The clay loam of a 1/5000a. Wagner pot was packed, seeding of the barn grass was carried out, and it considered as 5cm ponding conditions. Presupposing no water leaking leakage-of-water conditions, drugs processed the diluent by dropping at a rate of 250ml per 10a. 800 times before generating at each drugs processing stage. (The 1st division three reams)

100 investigations were conducted after two weeks of drugs processings, and four weeks by the macro-scopic judging (0: effectiveness-less -100:full withering) by law, and it judged on the following criteria.

5: Characteristic 100 It withers completely. 4: Characteristics 90-99 The weeding-out effectiveness is very good.

3: Characteristics 80-89 The weeding-out effectiveness is good. 2: Characteristics 40-79 The weeding-out effectiveness is a little bad, and \*\*\*\* is seen.

1: 39 or less characteristic The weeding-out effectiveness is remarkably bad.

A result is shown in Table 3.

[0028]

表 3

試験区	イヌビエ除草効果	
	2週	4週
実施例 1	3	4
実施例 2	3	4
実施例 3	3	4
実施例 4	3	4
実施例 5	3	4
実施例 6	3	4
実施例 7	3	4
比較例 1	2	2
比較例 2	3	4
比較例 3	3	4

[0029] Example [ of a trial ] 4. residual-activity test trial drugs: It is the same as the example 3 of a trial.

The weeding-out effectiveness trial: Clay loam was put in the 1/5000a. Wagner pot, and dropping processing of the diluent of drugs was carried out. Seeding of the barn grass seed was carried out to the 20-grain soil front face (less than 1cm) at intervals of one week after one week of drugs processings, investigation after three weeks of each seeding was conducted, and it judged on the same criteria as the example 3 of a trial. (The 1st division three reams)

[0030]

表 3

試験区	イヌビエ除草効果		
	1 週	2 週	3 週
実施例 1	5	4	3
実施例 2	5	4	3
実施例 3	5	4	3
実施例 4	5	4	3
実施例 5	5	4	3
実施例 6	5	4	3
実施例 7	5	4	3
比較例 1	4	2	3
比較例 2	4	4	3
比較例 3	4	4	3

[0031]

[Effect of the Invention] The aqueous milk suspension agricultural-chemicals constituent of this invention is excellent in storage stability, does not have the crystal deposit of the agricultural-chemicals active principle out of an agricultural-chemicals constituent, becomes possible [ using any sewage sprinklings good ], and does the stable effectiveness so.

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-308703

(P2002-308703A)

(43) 公開日 平成14年10月23日 (2002. 10. 23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
A 0 1 N 25/04	1 0 2	A 0 1 N 25/04	1 0 2 4 H 0 1 1
25/00	1 0 1	25/00	1 0 1
39/04		39/04	A
43/10		43/10	E

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-112891(P2001-112891)

(22) 出願日 平成13年4月11日 (2001. 4. 11)

(71) 出願人 000232623

日本農薬株式会社

東京都中央区日本橋1丁目2番5号

(72) 発明者 青地 宏晃

大阪府大阪市中央区玉造1-24-8

(72) 発明者 高島 尚彦

大阪府河内長野市大矢船南町30-2

(72) 発明者 石村 功

大阪府八尾市都塚2-25

(74) 代理人 100068618

弁理士 尊 経夫 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された湛水下水田の直接散布用水性乳懸濁農薬組成物

(57) 【要約】

【解決手段】 2-クロロ-N-(3-メトキシ-2-テニル)-2', 6'-ジメチルアセトアニリド及びブチル (R)-2-[4-(4-シアノ-2-フルオロフェノキシ)フェノキシ]プロピオナートを含有する水性乳懸濁状農薬組成物において、ロジンに対するエチレンオキサイドの付加量が6~17モルであるロジンのエチレンオキサイド付加物、溶剤及び水を含有することを特徴とする水性乳懸濁農薬組成物。

【効果】 貯蔵安定性に優れ、農薬組成物中から農薬有効成分の結晶析出がなく、いかなる散布方法でも良好に施用することが可能となり、安定した効果を奏するものである。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 2-クロロ-N-(3-メトキシ-2-テニル)-2', 6'-ジメチルアセトアニリド及びブチル(R)-2-[4-(4-シアノ-2-フルオロフェノキシ)フェノキシ]プロピオナートを含有する水性乳懸濁状農薬組成物において、ロジンに対するエチレンオキサイドの付加量が6~17モルであるロジンのエチレンオキサイド付加物、溶剤及び水を含有することを特徴とする水性乳懸濁農薬組成物。

【請求項2】 溶剤が高沸点溶剤である請求項1記載の水性乳懸濁農薬組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水で希釈することなく容器からそのまま水田に滴下、あるいは動力散布機等を用いて散布し、稲の移植前処理、移植同時処理、移植後処理等のできる湛水下水田の直接散布用水性乳懸濁農薬組成物に関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】2-クロロ-N-(3-メトキシ-2-テニル)-2', 6'-ジメチルアセトアニリド(一般名:テニルクロール、以下テニルクロールという)及びブチル(R)-2-[4-(4-シアノ-2-フルオロフェノキシ)フェノキシ]プロピオナート(一般名:シハロホップーブチル、以下シハロホップーブチルという)は水田稲作におけるヒエ用除草活性成分として有用な化合物である。テニルクロール及びシハロホップーブチル、PVA、水よりなる水性懸濁組成物(特開平10-265309号公報)、テニルクロール及びシハロホップーブチル、PVA、高沸点溶媒、水よりなる水性懸濁組成物(特開平10-279406号公報)等がある。更に前記ヒエ用除草活性成分にスルホニルウレア系除草活性成分を含めた水性懸濁組成物(特開平10-251107号公報、特開平10-273405号公報)等がある。

【0003】シハロホップーブチルは融点約50℃の固体成分であるが、これを単に水及び界面活性剤等と共にビーズミルで湿式粉碎した一般的な水性懸濁状組成物では良好な除草効果は得られない。そこで良好な除草効果を得るためにシハロホップーブチルを高沸点溶剤に溶解し、この溶液を水に乳化させた水性乳濁農薬組成物、更にテニルクロールを前記と同様の方法で調製した水性懸濁農薬組成物と混合した水性乳懸濁状農薬組成物が開発されている。

##### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、例えばシハロホップーブチル及びテニルクロールを含む水性乳懸濁農薬組成物においては、シハロホップーブチルの溶解に使用している高沸点溶剤にテニルクロールが一部溶解し、温度変化を繰り返すことにより結晶が析出する

という問題があった。このようなテニルクロールの結晶析出は、除草効果に悪影響を及ぼすばかりでなく、容器から直接滴下する散布方法において滴下孔から吐出を妨害したり、動力散布機を用いた散布方法において異物除去用のストレーナーや散布ノズルを詰まらせるという問題があった。

##### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等はかかる問題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、水性乳懸濁農薬組成物中にロジンのエチレンオキサイド付加物を添加することにより、当該農薬組成物中からの農薬有効成分の結晶析出が顕著に抑制されることを見だし、本発明を完成させたものである。

##### 【0006】

【発明の実施の形態】本発明で使用される農薬有効成分であるテニルクロール及びシハロホップーブチルの含有量は10アール当たりの投下有効成分量と農薬成分量により適宜変更すればよいが、それぞれ農薬組成物中に通常0.01~20重量%の範囲であり、好ましくは0.1~10重量%の範囲である。本発明に使用されるロジンのエチレンオキサイド付加物は、ロジンにエチレノキサイドを平均して6~17モル付加させて得られる粘稠性の液体物質である。ここでロジンとは、主にマツ科の植物から得られる樹脂油から得られる、精油等の揮発性物質を留去した残留物中に存在する樹脂酸のことで、主成分としてアビエチン酸とその類縁体、ピマル酸等を含有する。

【0007】エチレンオキサイド付加モル数が6~17の範囲外にあるときは、ロジンのエチレンオキサイド付加物が当該農薬組成物中で析出して不均一となるので、エチレンオキサイド付加モル数が6~17のものが良い。このようなエチレンオキサイド付加物としては、例えばDRA-600、800、1200、1500、1700(東邦化学工業製)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。又、これらのエチレンオキサイド付加物を単独で又は2種以上混合して使用することもできる。ロジンのエチレンオキサイド付加物の当該農薬組成物に対する含有量は0.01~10重量%、好ましくは0.01~2重量%の範囲である。ロジンのエチレンオキサイド付加物の水性乳懸濁組成物への添加は、テニルクロール水性乳懸濁組成物調製段階、シハロホップーブチル水性乳懸濁組成物調製段階、それぞれを混合する乳懸濁組成物調製段階のいずれでも良く、又、各段階のいずれかで一括して添加しても、それぞれの段階で分割して添加することもできる。

【0008】本発明で使用される溶剤は特に限定されるものではないが、沸点150℃以上の高沸点溶媒が好ましく、例えばシハロホップーブチルを溶解させる高沸点溶剤としては、例えばソルベッソ150(エクソン化学製)、ハイゾールE、ハイゾールF(日本石油化学製)

等のアルキルベンゼン系溶媒、カクタスソルベント 220 (日本鉱業製)、ソルベツソ 200 (エクソン化学製) 等のアルキルナフタレン系溶媒、イソパラフィン、*n*-パラフィン等のパラフィン系溶媒、ナフテゾール (日本石油化学製) 等のナフテン系溶媒、DBE (デュポン製)、フタル酸ジトリデシル、アジピン酸ジイソブチル、アジピン酸ジイソデシル、フタル酸ジデシル、フタル酸ジ(C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub>)アルキル、アジピン酸ジオレイル等の多塩基酸エステル系溶媒、オイレン酸イソブチル、ヤシ脂肪酸メチル、

【0009】ラウリル酸メチル、ステアリン酸イソトリデシル、ステアリン酸-2-エチルヘキシル、オイレン酸ラウリル、オイレン酸デシル等の脂肪酸エステル系溶媒、*n*-オクチルピロリドン、*n*-ドデシルピロリドン等のアルキルピロリドン系溶媒、ハイゾール SAS-296、ハイゾール SAS-LH (日本石油化学製) 等の 1-フェニル-1-キシリルエタン系のジアリルエタン又はトリアリルジエタン系溶媒、米ヌカ油脂肪酸メチル、大豆油脂肪酸メチル等の植物油脂肪酸エステル系溶媒、ナタネ油、大豆油、ヒマシ油、綿実油、コーン油等の植物油を挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、シハロホップブチルが溶解可能な溶解度を有する溶媒であれば良く、これらの溶媒は単独で又は 2 種以上混合して使用することができる。これらの高沸点溶媒の組成物中の含有量は 1~60 重量%、好ましくは 5~50 重量%の範囲である。

【0010】本発明農薬組成物には、必要に応じて補助剤として、界面活性剤、分散安定剤、消泡剤、凍結防止剤、防菌防霉剤、増粘剤、農薬有効成分の安定化剤等を使用することができ、界面活性剤としては一般的に使用されるものであれば良く、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリスチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン及びポリオキシプロピレングリコールブロックポリマー等のノニオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルホスフェート、ナフタレンスルホネートホルマリン縮合物、リグニンスルホネート、ジオクチルスルホサクシネート等のアニオン系界面活性剤等を挙げることができる。これらの界面活性剤は単独で又は 2 種以上混合して使用することができる。

【0011】分散安定剤としては、例えばポリビニルアルコール、アラビアゴム、ゼラチン、アルブミン等の他に、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の水溶性セルロースエーテル、アルギン酸ナトリウム等を挙げることができ、これらの分散安定剤は単独で又は 2 種以上混合して使用することができる。特に重合度 2000

以下でケン化度が 69~90 モル%のポリビニルアルコールが好ましい。増粘剤としては、例えばキサントガム、ウェランガム等のヘテロポリサッカライド類、スメクタイト系粘土鉱物類、非晶質二酸化ケイ素類が挙げられ、これらの増粘剤は単独で又は 2 種以上混合して使用することができる。

【0012】凍結防止剤としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の凍結防止剤を、消泡剤としては、例えばシリコン系、脂肪酸系等の消泡剤を、防菌防霉剤としては、例えば 1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、パラクロロメタキシレノール、パラオキシ安息香酸ブチル等を挙げることができ、更に必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤等を使用することもできる。本発明の水性乳懸濁農薬組成物の単位面積当たりの施用量は特に限定されないが、散布作業労力、経済性により、原液散布の場合は 10 アール当たり 0.05 リットルから 2 リットルの範囲であり、好ましくは 0.1 リットルから 1.5 リットルの範囲である。

【0013】本発明の水性乳懸濁農薬組成物の施用方法は、原液を希釈することなく使用するか、あるいは少量の水で 1~5 倍の高濃度希釈液とし、水田に滴下処理すれば良い。具体的な方法としては、原液又は高濃度希釈液を、例えば 500 ml 容量のプラスチック製容器に入れて手振りするか、動力加圧式噴霧器、大型注射器、水鉄砲等を用いて噴霧又は噴射すれば良い。又、無人ヘリコプターを用いて空中散布又は滴下することもできるが、これらに限定されるものではなく、灌漑水の流入に際して水田の水の取り入れ口(水口)で流入水に滴下処理を行い、流入水と共に水田に流し込む方法も可能である。

#### 【0014】

【実施例】本発明の代表的な実施例、比較例及び試験例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、実施例及び比較例中、部とあるのは重量%を示す。実施例 1. 水 9.96 部にポリビニルアルコール(ゴーセノール KL-05、日本合成化学製) 0.3 部を溶解し、テニルクロール原体 4.59 部、パラクロロメタキシレノール 0.1 部、消泡剤(シリコン KM-73、信越化学製) 0.05 部を加え、ダイノミル KDL 型粉碎機(ウイリー A パコーフェン製)で湿式粉碎物の平均粒子径が 2  $\mu$ m になるようメディアとして粒径 1.0~1.5 mm のガラスビーズを使用して微粉碎し、テニルクロール原体の湿式粉碎物 15 部を得た。

【0015】水 31.23 部にポリビニルアルコール(ゴーセノール KL-05) 0.3 部を溶解したものに、予めフタル酸ジトリデシル(ビニサイザー 20、花王製) 15.28 部、米ヌカ油脂肪酸エステル(RCM-101、日清精油製) 16.7 部及びエチレンオキサイド付加モル数 15 のロジンのエチレンオキサイド付加

物（DRA-1500、東邦化学工業製）0.76部にシハロホップブチル原体3.98部を溶解したもの、消泡剤（シリコンKM-73）0.05部及びプロピレングリコール5部を加えたものをTKオートホモミキサー（特殊機化製）を使用し、5000rpmで20分間攪拌し、平均乳化粒子径2 $\mu$ mのシハロホップブチルの乳化物76部を得た。テニクロールの湿式粉碎物15部、シハロホップブチルの乳化物76部、キサントガム1%水溶液6部及び水3部を混合して水性乳懸濁農薬組成物を得た。

【0016】実施例2. 実施例1のロジンのエチレンオキサイド付加物をエチレンオキサイド付加モル数6（DRA-600）に変更し、実施例1と同様の製造方法で水性乳懸濁農薬組成物を得た。

#### 実施例3

実施例1のロジンのエチレンオキサイド付加物をエチレンオキサイド付加モル数8（DRA-800）に変更し、実施例1と同様の製造方法で水性乳懸濁農薬組成物を得た。

#### 【0017】実施例4

実施例1のロジンのエチレンオキサイド付加物をエチレンオキサイド付加モル数12（DRA-1200）に変更し、実施例1と同様の製造方法で水性乳懸濁農薬組成物を得た。

#### 実施例5

実施例1のロジンのエチレンオキサイド付加物をエチレンオキサイド付加モル数17（DRA-1700）に変更し、実施例1と同様の製造方法で水性乳懸濁農薬組成物を得た。

【0018】実施例6. 水9.81部にポリビニルアルコール（ゴーセノールKL-05）0.3部を溶解し、テニクロール原体4.59部、パラクロロメタキシレノール0.1部、エチレンオキサイドの付加モル数15のロジンのエチレンオキサイドの付加物（DRA-1500）0.15部及び消泡剤（シリコンKM-73）0.05部を加え、ダイノミルKDL型粉碎機で湿式粉碎物の平均粒子径が2 $\mu$ mになるようメディアとして粒径1.0~1.5mmのガラスビーズを使用して微粉碎し、テニクロール原体の湿式粉碎物15部を得た。

【0019】水31.99部にポリビニルアルコール（ゴーセノールKL-05）0.3部を溶解したものに、予めフタル酸ジトリデシル（ビニサイザー20）15.28部、米ヌカ油脂肪酸エステル（RCM-101）16.7部にシハロホップブチル原体3.98部を溶解したもの、消泡剤（シリコンKM-73）0.05部及びプロピレングリコール5部を加えたものをTKオートホモミキサーを使用し、5000rpmで20分間攪拌し、平均乳化粒子径2 $\mu$ mのシハロホップブチルの乳化物76部を得た。テニクロールの湿式粉碎物15部、シハロホップブチルの乳化物76部、キサ

ントガム1%水溶液6部及び水3部を混合して水性乳懸濁農薬組成物を得た。

#### 実施例7

実施例6のロジンのエチレンオキサイド付加物の添加量を0.3部、水9.66に変更し、実施例6と同様の製造方法で水性乳懸濁農薬組成物を得た。

【0020】比較例1. 実施例1のロジンのエチレンオキサイド付加物を水に置き換え、実施例1と同様の製造方法で水性乳懸濁農薬組成物を得た。

#### 比較例2

実施例1のロジンのエチレンオキサイド付加物をエチレンオキサイド付加モル数3（DRA-300）に変更し、実施例1と同様の製造方法で水性乳懸濁農薬組成物を得た。

#### 比較例3

実施例1のロジンのエチレンオキサイド付加物をエチレンオキサイド付加モル数22（DRA-2200）に変更し、実施例1と同様の製造方法で水性乳懸濁農薬組成物を得た。

【0021】試験例1. 実施例1~7及び比較例1~3で得られた水性乳懸濁農薬組成物500mlを40℃で3日間保存した後、-5℃で4週間の温度条件で保存した。保存後に農薬組成物を45 $\mu$ mの篩に通し、篩上の残渣（結晶）を乾燥し、重量を測定し、保存前の農薬組成物に対する重量%を算出した。結果を表1に示す。

#### 【0022】

表1

試験区	45 $\mu$ m篩上残渣 重量%
実施例1	0.0
実施例2	0.0
実施例3	0.0
実施例4	0.0
実施例5	0.0
実施例6	0.0
実施例7	0.0
比較例1	5.3
比較例2	1.2
比較例3	0.9

【0023】表1に示すとおり、ロジンのエチレンオキサイド付加物を含有しない比較例では、農薬組成物を高温下に保存し、その後低温下の貯蔵条件において多量の結晶析出が認められた。又、ロジンのエチレンオキサイド付加モル数が少ない比較例2及び多い比較例3ではテニクロールではなく、ロジンのエチレンオキサイド付加物が析出していた。一方、本発明の実施例では結晶析

出は認められない。

【0024】試験例2. 実施例1～7及び比較例1～3で得られた水性乳懸濁農薬組成物1リットルを40℃で3日間保存した後、-5℃で4週間の温度条件で保存し

判定基準 良 : 散布液の吐出量が安定であり均一に散布できる。  
不良 : 散布液の吐出量が不安定であり均一に散布できない。

結果を表2に示す。

た。保存後に農薬組成物を動力散布機（ヤマホ製）に充填し、薬液を散布し、散布の状況及びフィルターの目詰まりを観察し、下記の基準で判定した。

【0025】

表2

試験区	散布状況	フィルターの目詰まり
実施例1	良	無
実施例2	良	無
実施例3	良	無
実施例4	良	無
実施例5	良	無
実施例6	良	無
実施例7	良	無
比較例1	不良	有
比較例2	不良	有
比較例3	不良	有

【0026】表2に示すとおり、ロジンのエチレンオキサイド付加物を含有しない比較例では、析出した結晶によりフィルターが目詰まりし、散布が困難であった。一方、本発明の実施例では結晶析出は認められない。

【0027】試験例3. 出芽前処理における除草効果  
試験薬剤：実施例1～7及び比較例1～3で得られた水性乳懸濁農薬組成物1リットルを40℃で3日間保存した後、-5℃で4週間の温度条件で保存した。保存後に農薬組成物を45μmの篩で濾過し、濾液を除草効果試

験に使用した。

除草効果試験：1/5000アールワグネルポットの壇壇土を詰め、イヌビエを播種し、5cmの湛水条件とした。漏水条件は無漏水とし、薬剤処理時期はいずれも発生前、薬剤は800倍希釈液を10アール当たり250mlの割合で滴下により処理した。（1区3連）

調査は薬剤処理2週間及び4週間後に100点法による肉眼判定（0：効果なし～100：完全枯殺）で行い、下記基準で判定した。

- 5：指数100 完全に枯殺する。  
4：指数90～99 除草効果が極めて良好。  
3：指数80～89 除草効果が良好。  
2：指数40～79 除草効果がやや悪く、残草が見られる。  
1：指数39以下 除草効果が著しく悪い。

結果を表3に示す。

【0028】

表3

試験区	イヌビエ除草効果	
	2週	4週
実施例1	3	4
実施例2	3	4
実施例3	3	4
実施例4	3	4
実施例5	3	4
実施例6	3	4
実施例7	3	4
比較例1	2	2
比較例2	3	4
比較例3	3	4

【0029】試験例4. 残効試験

試験薬剤：試験例3に同じ。

除草効果試験：1/5000アールワグネルポットに壇  
 壇土を詰め、薬剤の希釈液を滴下処理した。薬剤処理1  
 週間後から1週間間隔でイヌビエ種子を20粒土壌表面  
 (1cm以内)に播種し、各播種3週間後の調査を行い  
 試験例3と同じ基準で判定を行った。(1区3連)

【0030】

表3

試験区	イヌビエ除草効果		
	1週	2週	3週
実施例1	5	4	3
実施例2	5	4	3
実施例3	5	4	3
実施例4	5	4	3
実施例5	5	4	3
実施例6	5	4	3
実施例7	5	4	3
比較例1	4	2	3
比較例2	4	4	3
比較例3	4	4	3

【0031】

【発明の効果】本発明の水性乳懸濁農薬組成物は、貯蔵  
 安定性に優れ、農薬組成物中から農薬有効成分の結晶析

出がなく、いかなる散布方法でも良好に施用することが  
 可能となり、安定した効果を奏するものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H011 AB02 BA01 BA04 BA06 BB06  
 BB08 BC03 BC06 BC18 BC19  
 DA15 DC04 DC05 DD01 DG09  
 DG11 DH02 DH15